

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И НАНОТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК ХРОМ-ФУЛЛЕРИТ-ХРОМ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ БОРА

Л.В. Баран

Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, baran@bsu.by

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа и наноиндентирования проведены исследования структуры, фазового состава и нанотвердости трехслойных пленок хром-фуллерит-хром, подвергнутых имплантации ионами В⁺ ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см²). Установлено, что в результате ионной имплантации происходит перемешивание слоев хрома и фуллерита, твердофазное взаимодействие, в результате которого формируется гетерофазная структура с повышенным значением нанотвердости по сравнению с неимплантированными образцами.

Введение

Металлофуллеритовые пленки имеют широкую перспективу использования в наноэлектронике, нелинейной оптике, фотонике. Допирование фуллерита атомами различных металлов приводит к изменению его электрофизических свойств в широком диапазоне: от диэлектрических до сверхпроводящих [1, 2]. Получать наноконпозиционные материалы на основе металлов и фуллеренов можно различными способами: методом конденсации из совмещенного атомно-молекулярного потока, путем термического отжига слоистых систем металл-фуллерит, сплавлением в тигле легкоплавких металлов и фуллеренов, а также с помощью ионной имплантации.

Для практического использования фуллерено-содержащих материалов в различных областях науки и техники очень важно понимание процессов, происходящих в этих материалах при воздействии ионных пучков.

Исследование взаимодействия ускоренных ионов с пленками фуллерита показало, что даже при низкой энергии имплантируемых ионов (< 100 кэВ) при определенных параметрах столкновения с молекулами матрицы происходит разрушение C₆₀ и наблюдается высокий коэффициент распыления [3-5].

В ряде работ [6-14] экспериментально установлено, что при ионной имплантации в фуллеритовых пленках происходят различные процессы, вызывающие изменение их свойств: аморфизация слоев, графитизация, образование текстуры, изменение размера зерен, распыление пленок, полимеризация, разрушение молекул фуллерена, образование эндодральных молекул. Вероятность и степень проявления того или иного процесса определяется типом ионов, их энергией, дозой имплантации и геометрией эксперимента. Результаты некоторых работ находятся в противоречии друг с другом. Так, в работах [9-11] обнаружено, что при имплантации фуллерита ионами с энергией порядка единиц кэВ происходит фрагментация молекул C₆₀. В работе же [14] утверждается, что при столкновении медленных ионов (диапазон кэВ- энергий) с молекулами C₆₀ проявляются процессы, сопровождающиеся захватом электронов налетающим ионом, при этом молекула C₆₀ не разрушается.

Представляет научный интерес изучение процессов, происходящих в слоистой металл – фул-

леритовой структуре при внедрении заряженных частиц, когда пленка фуллерита защищена металлическим слоем.

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры, фазового состава и нанотвердости пленок хром-фуллерит-хром, подвергнутых имплантации ионами бора.

Методика эксперимента

Методом термического напыления в вакууме на установке ВУП – 5М получены трехслойные пленочные структуры хром – фуллерит – хром. Нижний слой хрома исключает возможность взаимодействия молекул C₆₀ с подложкой, а верхний слой — с кислородом воздуха. Известно, что фуллерены на воздухе могут окисляться [1]. В качестве исходных компонентов использовались фуллереновый порошок C₆₀ чистоты 99.9 % и хром химической чистоты, в качестве подложек — окисленный монокристаллический кремний с ориентацией поверхности (111). Давление остаточных паров газа в вакуумной камере при получении образцов не превышало значения $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па. Сублимация фуллеренов происходила из танталовой лодочки при температуре 870 К. Толщина нижнего слоя хрома составила 200 нм, пленки фуллерита – 300 нм, верхнего слоя хрома – 100 нм. Толщина слоев выбиралась таким образом, чтобы максимум дефектов, создаваемых имплантацией, приходился на границу раздела слоев хрома и фуллерита со стороны имплантации, а дальняя граница раздела C₆₀ – Cr ионами не достигалась. При такой схеме эксперимента дальняя граница раздела может служить репером для анализа диффузионных процессов, происходящих на ближней границе раздела в результате каскада столкновений, вызванного ускоренными ионами при внедрении в пленку.

Пленки имплантировались ионами бора с энергией 80 кэВ. Доза имплантации составила $5 \cdot 10^{17}$ ион/см² при плотности ионного тока 3.5 мкА/см².

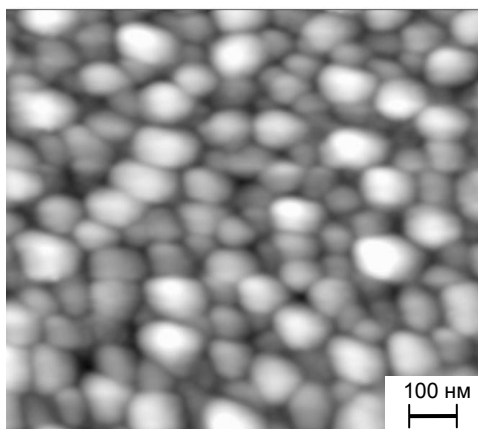
Рентгенофазовые исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН – 4.13 в медном K_α – излучении. Измерения нанотвердости — на ультрамикротвердомере «SHIMADZU DUN-202» с использованием трехгранного индентора Берковича.

Метод атомно-силовой микроскопии использовался для исследования топографии поверх-

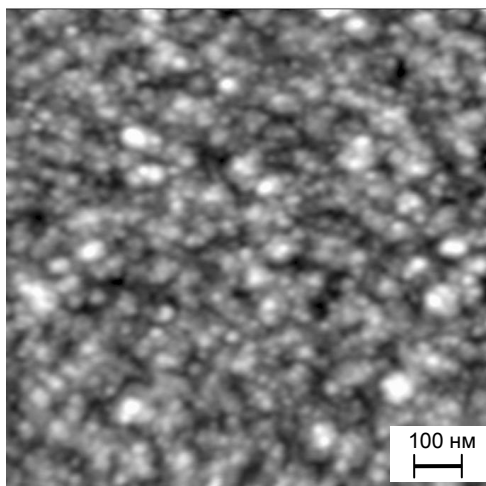
ности пленок хром-фуллерит-хром. Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro в полуконтактном режиме [15]. При проведении измерений в качестве зондовых датчиков использовались специальные суперострые кантилеверы с радиусом закругления кончика иглы менее 3 нм.

Результаты эксперимента и их обсуждение

При конденсации пленок хрома и фуллерита на подложки из окисленного монокристаллического кремния формируется гранулированная структура. Средний латеральный размер гранул хрома составляет 15 нм, размер структурных элементов фуллеритового слоя 80 нм (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Структура свежесконденсированных пленок фуллерита (а) и хрома (б).

На спектрах рентгеновской дифракции трехслойных пленок хром – фуллерит – хром присутствуют все линии хрома в заданном интервале углов (рис. 2), что свидетельствует о поликристаллической структуре пленок. При детальном анализе рентгеновских рефлексов обнаружено расщепление линии Cr (211) вследствие искажения кристаллической решетки хрома, обусловленного перемешиванием контактирующих слоев Cr и фуллерита уже на стадии получения образ-

цов. Однако центр тяжести рентгеновских максимумов (110) и (200) не смещен по сравнению с равновесным положением, что свидетельствует в пользу локальности возникновения внутренних механических напряжений на границе раздела пленок. Фуллеритовая фаза представлена набором узких линий, которые индицируются в гексагональной сингонии P6[3]/mmc (параметры решетки $a = 1.020$ нм, $c = 1.638$ нм), хотя используемый для сублимации порошок C_{60} имел ГЦК решетку, что обусловлено высокой скоростью напыления пленок (рис. 2).

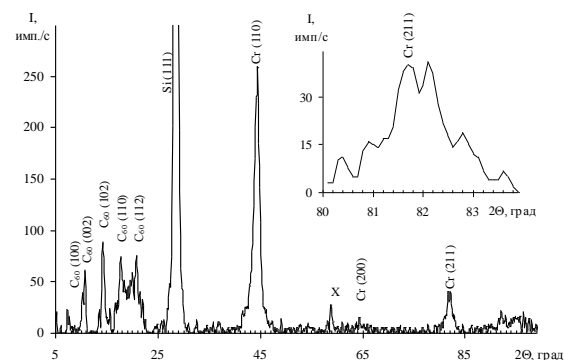


Рис. 2. Рентгенограмма свежесконденсированных пленок Cr – C_{60} – Cr.

Имплантация ионами бора пленок хром-фуллерит-хром приводит к увеличению размера структурных элементов до 25 нм в приповерхностных слоях (рис. 3).

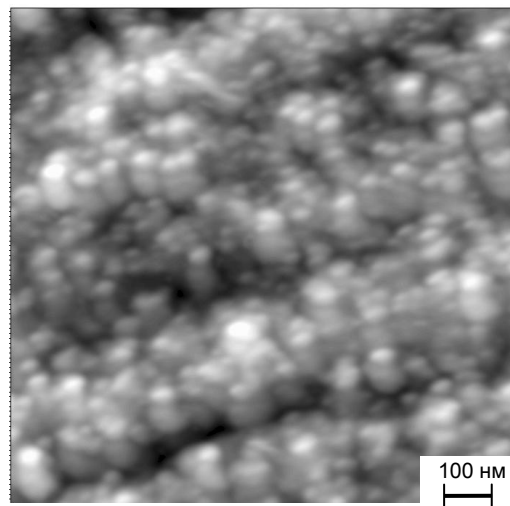


Рис. 3. Структура пленок Cr – C_{60} – Cr, имплантированных ионами бора ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см²).

Методом TRIM проведен расчет полного каскада столкновений в пленках C_{60} при имплантации ионов бора. При изучении радиационных повреждений в металлах одним из основных параметров является пороговая энергия смещения, определяемая как кинетическая энергия каскадного атома, которая оставляет его в равновесном положении и не смещает. Если при столкновении атому кристалла передается кинетическая энергия больше пороговой, то образуется пара Френ-

келя. В случае имплантации кластера C_{60} легкими ионами ситуация иная. Масса молекулы C_{60} составляет 720 а.е.м., а масса используемых для имплантации легких ионов бора во много раз меньше ($M_B = 10.01$ а.е.м.). Поэтому основным процессом будет не смещение молекул из равновесного положения, а выбивание атомов углерода из C_{60} , и в каскаде столкновений будут участвовать атомы углерода, выбитые из каркаса молекулы при столкновении с ионами.

В работе [16] показано, что при кинетической энергии столкновения 29.1 эВ и больше происходит выбивание атома углерода из каркаса молекулы. Теряя кинетическую энергию во время многократных столкновений с другими атомами, первично выбитый атом может проникнуть внутрь молекулы.

Ионы бора обладают такой энергией на глубине порядка 120 нм, и вполне вероятно образование захороненного слоя из эндодральных молекул $B@C_{60}$.

Данные рентгеноструктурного анализа (рис. 4) свидетельствуют о протекании рекристаллизационных процессов в имплантированных пленках: увеличивается интенсивность рентгеновских максимумов от кристаллической решетки фуллерита и хрома, уменьшается степень расщепления линии $Cr(211)$. Однако в области углов 90-100 град. увеличивается интенсивность гало, обусловленное наличием нескореллированных молекул C_{60} . Увеличение количества таких молекул можно объяснить смещением их из узлов кристаллической решетки в результате каскада столкновений.

Нанотвердость имплантированных пленок увеличивается от 0.56 до 1.2 ГПа по сравнению с неимплантированными.

Закключение

В результате проведенных исследований установлено, что при конденсации на окисленный монокристаллический кремний атомов олова и молекул фуллерена формируется гранулированная структура пленки фуллерита гексагональной модификации со средним размером гранул 80 нм и лабиринтоподобная структура тетрагонального олова с характерными размерами структурных элементов 500 нм.

Ионная имплантация бором пленок хром-фуллерит-хром приводит к перемешиванию слоев и рекристаллизации пленок, за счет чего образуется гетерофазная структура с повышенным значением нанотвердости.

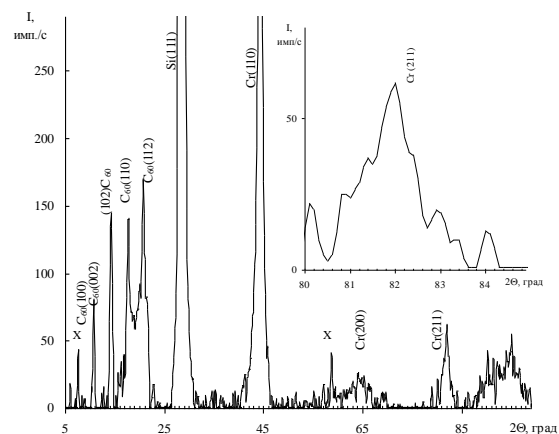


Рис. 4. Рентгенограмма пленок $Cr - C_{60} - Cr$ после имплантации ионов B^+ ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см²).

Список литературы

1. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 2. С. 113-142.
2. Сидоров Л.Н. и др. Фуллерены. М.: Экзамен, 2004. 688 с.
3. Todorovic'-Markovic'B. et al. // Appl. Surface Sci. 2006. V. 144. № 1-4. P. 75-81.
4. Tripathi A. et al. // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. 2005. V. 236. P. 186-194.
5. Lavrentiev V. e. et al. // Chemical Physics Letters. 2006. V. 423. P. 366-370.
6. Narayanan K.L., Yamaguchi M. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 14. P. 2106-2107.
7. Макарова Т.Л. // Физ. и техн. полупроводников. 2001. Т. 35. № 3. С. 257-293.
8. Foester C.E., Serbena F.C. // Nucl. Instrum and Meth. Phys. Res. B. 1999. V. 148. № 2. P. 634-638.
9. Narayanan K.L. et al. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 21. P. 5227-5231.
10. Jin Yun Fan, et al. // High Energy Phys. and Nucl. Phys. 2000. V 24. № 1. P. 82-86.
11. Todorovic'-Markovic'B. et. al. // Appl. Surface Sci. 2006. V. 144. № 1-4. P. 75-81.
12. Tripathi A. et al. // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. 2005. V. 236. P. 186-194.
13. Vasily Lavrentiev et al. // Chemical Physics Letters. 2006. V. 423. P. 366-370.
14. Афросимов В.В., Басалаев А.А., Кашников К.В., Панов М.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 3. С. 486-487.
15. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. 144 с.
16. Zawislak F.C., Baptista D.L. // Nucl. Instrum and Meth. Phys. Res. B. 1999. V. 149. № 3. P. 336-342.

STRUCTURE-PHASE COMPOSITION AND NANOHARDNESS OF CHROME-FULLERITE-CHROME FILMS IRRADIATED BY BORON IONS

Luidmila Baran

Belarusian State University, Nezavisimosti ave. 4, Minsk 220030, Belarus, baran@bsu.by

By methods of atomic force microscopy, X-ray diffraction and nanoindentation the research of change of structure-phase composition and nanohardness of the chrome – fullerite – chrome films, subjected to implantation by B^+ ions ($E = 80$ keV, $F = 5 \cdot 10^{17}$ ions/sm²) are submitted. It is established, that as a result of Boron ion implantation of the chrome – fullerite – chrome films, chrome and fullerite interdiffusion occurs, that is the solid-phase interaction and as a result of which forms the heterophase with increased nanohardness.